

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Oktober 2005 (06.10.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/092932 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 2/44,
C03C 17/30, C08K 9/06, C09C 3/12, 1/28

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/002541

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. März 2005 (10.03.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 014 686.1 25. März 2004 (25.03.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMIS-
CHE INDUSTRIE GMBH [DE/DE]; Zielstattstr. 20,
81379 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRIEHN, Christoph
[DE/DE]; Plinganserstr. 132, 81369 München (DE).
STANJEK, Volker [DE/DE]; Hofbrunnstr. 21, 81479
München (DE). WEIDNER, Richard [DE/DE]; Reiserstr.
12, 84489 Burghausen (DE).

(74) Anwälte: FRITZ, Helmut usw.; c/o Wacker-Chemie
GmbH, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SI, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CURABLE COMPOSITION CONTAINING SURFACE-MODIFIED PARTICLES

(54) Bezeichnung: OBERFLÄCHENMODIFIZIERTE PARTIKEL ENTHALTENDE HÄRTBARE ZUSAMMENSETZUNG

(57) Abstract: The invention relates to curable compositions Z, which contain a binding agent BM that carries at least one ethyleni-
cally unsaturated group, in addition to particles P that have at least one ethylenically unsaturated group on their surface and comprise
groups of general formula (I) $\text{=Si-CR}^3\text{-A-D-C}$. In said formula, R^3 represents hydrogen or a hydrocarbon group comprising between
1 and 12 carbon atoms, the carbon chain of said hydrocarbon group being interrupted by non-adjacent oxygen, sulphur or NR^4 groups,
 R^4 represents hydrogen or a hydrocarbon group comprising between 1 and 12 carbon atoms, A represents oxygen, sulphur, =NR^4 or
 =N-(D-C) , D represents a carbonyl group, or an alkene, cycloalkene or arylene group comprising between 1 and 12 carbon atoms,
the carbon chain being interrupted by non-adjacent oxygen, sulphur, or NR^4 groups and C represents a terminal, unsaturated group.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind härthare Zusammensetzungen Z, die ein Bindemittel BM, das mindestens
eine ethylenisch ungesättigte Gruppe trägt, sowie Partikel P enthalten, die über mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe
an ihrer Oberfläche verfügen und Reste der allgemeinen Formel (I), $\text{=Si-CR}^3\text{-A-D-C}$, aufweisen, wobei R^3 Wasserstoff oder Koh-
lenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, dessen Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte Sauerstoff-, Schwefel-, oder
 NR^4 -Gruppen unterbrochen sein kann, R^4 Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, A Sauerstoff,
Schwefel, =NR^4 oder =N-(D-C) , D Carbonylgruppe, Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest mit jeweils 1 bis 12 Kohlenstoffato-
men, wobei die Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte Sauerstoff-, Schwefel-, oder NR^4 -Gruppen unterbrochen sein kann und C
eine endständige ungesättigte Gruppe bedeuten.

WO 2005/092932 A1

**Oberflächenmodifizierte Partikel enthaltende härtbare
Zusammensetzung**

Die Erfindung betrifft härtbare Zusammensetzungen, die ein
5 Bindemittel, das mindestens eine ethylenisch ungesättigte
Gruppe trägt, sowie Partikel enthalten, die über mindestens
eine ethylenisch ungesättigte Gruppe an ihrer Oberfläche
verfügen, sowie die Verwendung dieser Zusammensetzungen zur
Beschichtung.

10

Radikalisch härtbare Beschichtungszusammensetzungen, die
nanoskalige, mit organischen Resten oberflächenmodifizierte
Füllstoffe enthalten und nach Härtung Beschichtungen mit hoher
mechanischer Härte und Chemikalienbeständigkeit liefern, sind
15 bekannt. Bei derartigen Beschichtungszusammensetzungen
gewährleistet eine geeignete Modifikation der Partikel-
oberfläche die Kompatibilität des Partikels mit der umgebenden
Polymermatrix. Besitzt die Partikeloberfläche zudem eine
geeignete Reaktivität gegenüber der Matrix, so dass sie unter
20 den jeweiligen Härtungsbedingungen des Beschichtungssystems mit
dem Bindemittelsystem reagieren kann, gelingt es, die Partikel
während der Härtung chemisch in die Matrix einzubauen, was sich
häufig positiv auf das Eigenschaftsprofil des Kompositsystems
auswirkt.

25

Radikalisch härtbare partikelverstärkte Beschichtungs-
zusammensetzungen sind u.a. in US 4455205 A und US 4491508 A
beschrieben und werden beispielsweise durch Umsetzung von
kolloidalem Siliciumdioxid mit 3-Methacryloxypropyl-
30 trimethoxysilan und dem anschließenden Austausch des wässrigen
und/oder alkoholischen Lösungsmittel gegen ein radikalisch
vernetzbares organisches Bindemittel erhalten. Derartige
Beschichtungszusammensetzungen können beispielsweise zur

Beschichtung von thermoplastischen Substraten eingesetzt werden.

Aus US 6306502 B sind Beschichtungszusammensetzungen für
5 Kratzfestbeschichtungen bekannt, die aus kolloidalem
Siliciumdioxid und einem radikalisch polymerisierbaren Silan
hergestellt werden können. Als Bindemittel wird hierbei ein
(meth)acryloxyalkyl-funktionelles Isocyanurat eingesetzt.
In DE 102 00 928 A1 sind härtbare organische Dispersionen
10 enthaltend oberflächenmodifizierte Nanopartikel beschrieben,
die beispielsweise hergestellt werden, indem hydrophiles
pyrogenes Siliciumdioxid nach einem Dispergierschritt in
Dipentaerythritpentaacrylat mit 3-
Methacryloxypropyltrimethoxysilan, Aluminiumbutylat und Wasser
15 vermischt wird. Derartige Dispersionen lassen sich als
Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen einsetzen.

Die Nachteile der bekannten Partikel-enthaltenden Bindemittel-
systeme sind überwiegend in deren Herstellung begründet. Nach
20 dem Stand der Technik werden die in den Beschichtungssystemen
enthaltenen Partikel hergestellt, indem man Partikel, die über
freie Siliciumhydroxid- (SiOH) oder Metallhydroxidfunktionen
(MeOH) verfügen, mit Alkoxysilanen umgesetzt, die als reaktive
organische Funktion eine ethylenisch ungesättigte Gruppe, wie
25 z.B. Vinyl, (Meth)acryl etc., enthalten. Sämtlichen im Stand
der Technik zur Partikelfunktionalisierung eingesetzten
Alkoxysilanen ist dabei gemeinsam, dass sie nur eine moderate
Reaktivität gegenüber den SiOH- bzw. MeOH-Gruppen der zu
modifizierenden Partikel besitzen. Die Oberflächen-
30 funktionalisierung der Partikel verläuft daher nur langsam
und/oder nur unvollständig.

Dies gilt insbesondere für monoalkoxyfunktionelle Silane, deren

Reaktivität so gering ist, dass sie zur Funktionalisierung von Partikeln meist gänzlich ungeeignet sind. Gerade der Einsatz von monofunktionellen Alkoxysilanen wäre in einigen Fällen jedoch besonders wünschenswert, da sie bei ausreichender

5 Reaktivität auch ohne Wasserzusatz vollständig mit den SiOH- bzw. MeOH-Gruppen abreagieren würden und zur Absättigung sämtlicher SiOH bzw. MeOH-Gruppen des Partikels nur äquimolare Mengen der Silane benötigt würden.

10 Werden zur Oberflächenfunktionalisierung Di- oder Trialkoxysilane eingesetzt, wird in Gegenwart von Wasser nach Hydrolyse und Kondensation der erhaltenen Silanole eine Siloxan-Hülle um den Partikel gebildet. Problematisch kann hierbei sein, dass bei Einsatz von Silanen mit geringer Hydrolyse- und

15 Kondensationsreaktivität die gebildete Siloxan-Hülle noch über eine große Anzahl von SiOH-Funktionen auf der Oberfläche verfügt. Die Stabilität derartiger SiOH-funktioneller Partikel ist unter den Bedingungen der Herstellung und Lagerung, auch in Gegenwart des Bindemittels, eingeschränkt. Es kann zur

20 Aggregation bzw. Agglomeration der Partikel kommen. Bei Verwendung reaktiver Monoalkoxysilane wird dagegen keine Silanhülle bestehend aus untereinander vernetzten Silanmolekülen um das Partikel aufgebaut, sondern es kommt zur direkten Anknüpfung der Silane an die MeOH- und/oder SiOH-

25 Gruppen des Partikels. Zudem gestattet der Einsatz von Monomethoxysilanen die Partikelfunktionalisierung auch in Abwesenheit von Wasser. Dabei lassen sich in einer stöchiometrischen Reaktion nahezu sämtliche MeOH- und/oder SiOH-Gruppen auf der Oberfläche des Partikels mit Silan

30 absättigen. Verbleibende MeOH- und/oder SiOH-Gruppen, die die Stabilität der Partikel einschränken können, sind somit weitgehend vermeidbar.

In WO 03/18658 und WO 03/14226 werden zur Funktionalisierung von Organopolysiloxanen sowie organischen Polymeren funktionalisierte Alkoxysilane eingesetzt, die sich dadurch auszeichnen, dass die Alkoxysilylgruppe durch einen
5 Methylenspacer von einem Heteroatom, z.B. Sauerstoff oder Stickstoff, getrennt ist und durch die räumliche Nähe dieser beiden Gruppen die Reaktivität der Silane bezüglich Hydrolyse und Kondensation der Silyleinheit erheblich gesteigert ist. Die erhöhte Reaktivität derartiger Silane mit Methylenspacer ist
10 auch in Monatsh. Chem. 2003, 134, 1081-1092 beschrieben.

Bislang sind derartige hochreaktive Silane eingesetzt worden, um silanfunktionelle (Pre-)Polymere herzustellen, die eine entsprechend erhöhte Reaktivität gegenüber Feuchtigkeit
15 aufweisen und somit zur Herstellung von luftfeuchtigkeitshärtenden Massen geeignet sind.

Als weiteres Problem der nach dem Stand der Technik hergestellten Beschichtungen weisen diese häufig keine reproduzierbaren Eigenschaften auf. Auch wären weitere
20 Verbesserungen der Beschichtungseigenschaften - insbesondere höhere mechanische Härten sowie eine nochmals verbesserte Kratzfestigkeit der Beschichtungen - wünschenswert.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein mit
25 aktinischer Strahlung oder thermisch härtbare Beschichtungssystem zur Verfügung zu stellen, das die oben genannten Nachteile der bekannten Systeme nicht aufweist und zudem durch ein gegenüber den bekannten Systemen verbessertes
30 Eigenschaftsprofil der ausgehärteten Beschichtungen gekennzeichnet ist.

Gegenstand der Erfindung sind härtbare Zusammensetzungen Z, die ein Bindemittel BM, das mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe trägt, sowie Partikel P enthalten, die über mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe an ihrer Oberfläche verfügen und Reste der allgemeinen Formel I,



aufweisen, wobei

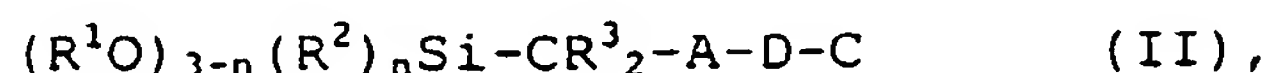
- 10 R^3 Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, dessen Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte Sauerstoff-, Schwefel-, oder NR^4 -Gruppen unterbrochen sein kann,
- 15 R^4 Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,
- A Sauerstoff, Schwefel, $=\text{NR}^4$ oder $=\text{N}-(\text{D}-\text{C})$,
- D Carbonylgruppe, Alkylen-, Cycloalkylen- oder Arylenrest mit jeweils 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei die Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte Sauerstoff-,
- 20 Schwefel-, oder NR^4 -Gruppen unterbrochen sein kann und
- C eine ethylenisch ungesättigte Gruppe bedeuten.

Die härtbaren Zusammensetzungen Z enthalten Partikel P, die mittels der reaktiven ethylenisch ungesättigte Gruppe, enthaltenden Reste der allgemeinen Formel I oberflächenmodifiziert sind, wobei sich die reaktiven Reste dadurch auszeichnen, dass die Silylgruppe durch einen Methylenspacer von einem Heteroatom getrennt ist. Die härtbaren Zusammensetzungen Z weisen deshalb genau reproduzierbare

30 Eigenschaften auf.

Die Partikel P sind vorzugsweise herstellbar durch Umsetzung von

- (a) Partikeln P1 aus einem Material, das ausgewählt wird aus Metalloxiden, Metall-Silicium-Mischoxiden, Siliciumdioxid, kolloidalem Siliciumdioxid und Organopolysiloxanharzen und deren Kombinationen, das über Funktionen verfügt, die ausgewählt werden aus Me-OH, Si-OH, Me-O-Me, Me-O-Si-, Si-O-Si, Me-OR¹ und Si-OR¹,
 (b) mit Organosilanen B der allgemeinen Formel II,

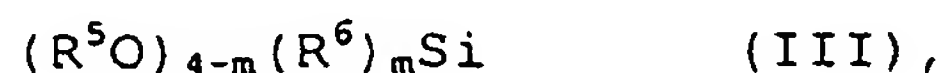


- bzw. deren Hydrolyse und/oder Kondensationsprodukten,
 (c) und gegebenenfalls mit Wasser,

wobei

- R¹ Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, dessen Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte Sauerstoff-, Schwefel-, oder NR⁴-Gruppen unterbrochen sein kann,
 R² Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, dessen Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte Sauerstoff-, Schwefel-, oder NR⁴-Gruppen unterbrochen sein kann,
 Me ein Metallatom und
 n die Werte 0, 1 oder 2 bedeuten und
 R³, A, D und C die vorstehenden Bedeutungen aufweisen.

Die Partikel P sind ebenfalls bevorzugt herstellbar durch Cohydrolyse von Organosilanen B der allgemeinen Formel II mit Alkoxysilanen B* der allgemeinen Formel III,



wobei

R^5 die Bedeutungen von R^1 aufweisen,
 R^6 Kohlenwasserstoffrest, der substituiert sein kann und
m die Werte 0, 1, 2 oder 3 bedeuten.

- 5 Der Kohlenwasserstoffrest R^1 ist vorzugsweise ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl- oder Phenylrest, besonders bevorzugt ein Methyl- oder Ethylrest. R^2 ist bevorzugt ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Arylalkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl- oder Phenylrest, besonders bevorzugt ein Methylrest. R^3 ist bevorzugt Wasserstoff oder Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Arylalkylrest, insbesondere Methyl-Rest, besonders bevorzugt handelt es sich bei den Resten R^3 um Wasserstoff. n nimmt bevorzugt die Werte 0 oder 2 an. In einer besonders bevorzugten Ausführung
15 der Erfindung nimmt n den Wert 2 an. Die Gruppe C ist vorzugsweise ein ungesättigter Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere Vinyl, Acryl, Methacryl. Die Gruppen (-A-D-C) stehen bevorzugt für folgende Reste:
20 $OC(O)C(CH_3)=CR^3_2$, $OC(O)CH=CR^3_2$, $NHC(O)C(CH_3)=CR^3_2$ oder $NHC(O)CH=CR^3_2$. Besonders bevorzugt stehen sie für die Reste $OC(O)C(CH_3)=CR^3_2$ oder $OC(O)CH=CR^3_2$. Bevorzugte Reste für R^5 sind bei den bevorzugten Resten R^1 aufgeführt. R^6 ist bevorzugt ein funktionalisierter oder unfunktionalisierter z.B. aromatischer
25 oder aliphatischer gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen. Bevorzugte Reste für R^6 sind bei den bevorzugten Resten R^2 und aufgeführt. R^6 kann auch die Bedeutung CR^3_2 -A-D-C annehmen, d.h., in diesem Fall sind Organosilane B der allgemeinen Formel
30 II mit Alkoxysilanen B^* identisch.

Bevorzugte Beispiele für Alkoxysilane B^* sind Tetraethoxysilan, Tetramethoxysilan, Methyltrimethoxysilan, Dimethylmethoxysilan, Phenylmethyldimethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan,

Vinyltrimethoxysilan.

Die Zusammensetzungen **Z** werden bevorzugt als Beschichtungen eingesetzt. Besonders bevorzugt dienen sie dabei der
5 Verbesserung der Kratzfestigkeit der beschichteten Oberfläche. Die aus Zusammensetzungen **Z** durch Härtung erhältlichen Beschichtungen weisen eine höhere mechanische Härte und verbesserte Kratzfestigkeit auf als vergleichbare Beschichtungen, welche Partikel enthalten, die mit
10 herkömmlichen, nur mäßig reaktiven Silanen bzw. deren Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukten oberflächenmodifiziert sind.

Aufgrund der hohen Reaktivität der Alkoxysilane **B** mit
15 Methylenspacer zwischen Alkoxysilylgruppe und einem Heteroatom eignen sich diese Verbindungen besonders zur Funktionalisierung von SiOH- bzw. MeOH-tragenden Partikeln **P1**. Auch die Equilibrierung der Me-O-Me-, Me-O-Si-, Si-O-Si-funktionellen Partikel mit den Alkoxysilanen **B** ist durch die hohe Reaktivität
20 erleichtert und kann zur Herstellung der Partikel **P** durchgeführt werden. Die Umsetzungen der Partikel **P1** mit den Alkoxysilanen **B** verlaufen schnell und vollständig.

Das in den Zusammensetzungen **Z** enthaltene Bindemittel **BM** muss
25 eine oder mehrere reaktionsfähige Gruppen tragen, die bevorzugt initiiert durch aktinische Strahlung oder thermische Behandlung unter Aufbau eines Polymers mit sich und den reaktionsfähigen Partikeln zu einer radikalischen, kationischen oder anionischen Polymerisation befähigt sind. Reaktionsfähige Gruppen sind
30 Gruppen mit ethylenisch ungesättigten Funktionen, insbesondere Vinylgruppen, Methacrylatgruppen, Acrylatgruppen, Acrylamidgruppen. Das Bindemittel **BM** kann dabei sowohl monomere, oligomere oder auch polymere Verbindungen enthalten.

Beispiele geeigneter monomerer und oligomerer Verbindungen sind Hexandioldiacrylat, Pentaerythrittriacylat, Dipentaerythritpentaacrylat, Triethylenglycoldiacrylat etc.

Beispiele geeigneter polymerer Bindemittel **BM** sind ethylenisch
5 ungesättigte Gruppen tragende (Meth)acrylcopolymere, Polyester-(meth-)acrylate, ungesättigte Polyester, Urethan-(meth-)acrylate, Silicon-(meth-)acrylate.

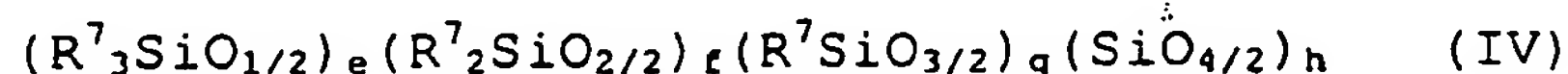
Unter aktinischer Strahlung wird elektromagnetische Strahlung
10 im Infrarot (NIR), im Sichtbaren, im Ultraviolett (UV) sowie im Bereich der Röntgenstrahlung verstanden.

Die Zusammensetzungen **Z** zeichnen sich dadurch aus, dass als Partikel **P1** sämtliche Metalloxid- und Metallmischoxid-Partikel
15 (z.B. Aluminiumoxide wie Korund, Aluminiummischoxide mit anderen Metallen und/oder Silicium, Titanoxide, Zirkonoxide, Eisenoxide etc.), Siliciumoxid-Partikel (z.B. kolloidale Kieselsäure, pyrogene Kieselsäure, gefällte Kieselsäure, Kieselsole) oder Siliciumoxid-Verbindungen, bei denen einige
20 Valenzen des Siliciums mit organischen Resten versehen sind (z.B. Siliconharze), eingesetzt werden. Die Partikel **P1** zeichnen sich weiter dadurch aus, dass sie auf ihrer Oberfläche über Metall- (MeOH), Siliciumhydroxid- (SiOH), Me-O-Me-, Me-O-Si- und/oder Si-O-Si-Funktionen verfügen, über die eine
25 Reaktion mit den Organosilanen **B** erfolgen kann. Die Partikel **P1** besitzen bevorzugt einen mittleren Durchmesser von kleiner 1000 nm, besonders bevorzugt kleiner 100 nm, wobei die Teilchengröße durch Transmissionselektronenmikroskopie bestimmt wird.

30 In einer bevorzugten Ausführung der Erfindung bestehen die Partikel **P1** aus pyrogener Kieselsäure. In einer weiteren bevorzugten Ausführung der Erfindung werden als Partikel **P1** kolloidale Silicium- oder Metalloxide eingesetzt, die bevorzugt

als Dispersion der entsprechenden Oxidteilchen von Submikrongröße in einem wässrigen oder organischen Lösungsmittel vorliegen. Dabei können bevorzugt die Oxide der Metalle Aluminium, Titan, Zirkonium, Tantal, Wolfram, Hafnium, Zinn verwendet werden. Bevorzugt werden wässrige SiO₂-Sole eingesetzt, die bevorzugt mit Organosilanen B der allgemeinen Formel II umgesetzt werden, bei den n = 2.

Ebenfalls bevorzugt eingesetzt werden zudem Partikel P1, die aus Siliconharzen der allgemeinen Formel IV



bestehen, wobei

R⁷ eine OR⁸-Funktion, eine OH-Funktion, einen gegebenenfalls halogen-, hydroxyl-, amino-, epoxy-, thiol-, (meth)acryl-, oder NCO-substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1-18 Kohlenstoffatomen, wobei die Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte Sauerstoff-, Schwefel-, oder NR⁴-Gruppen unterbrochen sein kann,

R⁸ einen gegebenenfalls substituierten einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1-18 Kohlenstoffatomen,

e einen Wert von größer oder gleich 0,

f einen Wert von größer oder gleich 0,

g einen Wert von größer oder gleich 0 und

h einen Wert von größer oder gleich 0 bedeuten, mit der Massgabe, dass die Summe aus e + f + g + h mindestens 1, vorzugsweise mindestens 5 ist.

Für die Zusammensetzungen Z können ein oder mehrere verschiedene Partikeltypen P eingesetzt werden. So lassen sich beispielsweise Beschichtungssysteme herstellen, die neben nanoskaligem SiO₂ auch nanoskaligen Korund enthalten.

Die Menge der im Beschichtungssystem enthaltenen Partikel P beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht, vorzugsweise mindestens 5 Gew.-%, bevorzugt mindestens 10 Gew.-%, besonders bevorzugt
5 mindestens 15 Gew.-% und vorzugsweise höchstens 90 Gew.-%.

Die Herstellung der Zusammensetzungen Z erfolgt vorzugsweise in einem zweistufigen Verfahren. In der ersten Stufe werden die Partikel P hergestellt. Im zweiten Schritt werden die
10 funktionalisierten Partikel P in das Bindemittel BM eingebracht.

In einem bevorzugten Verfahren wird der durch Umsetzung des Partikels P1 mit dem Organosilan B erhaltene Partikel P
15 gereinigt, bevor er in das Bindemittel BM eingebracht wird. Dieses Vorgehen empfiehlt sich insbesondere dann, wenn sich die im Herstellungsprozess anfallenden Verunreinigungen negativ auf das Eigenschaftsprofil der ausgehärteten Beschichtung auswirken. Die Reinigung der Partikel P kann beispielsweise
20 erfolgen, indem der Partikel ausgefällt und anschließend mit einem geeigneten Lösungsmittel gewaschen wird.

In einem alternativen Verfahren wird die Zusammensetzung Z hergestellt, indem die Partikel P1 in Gegenwart des
25 Bindemittels BM mit den Silanen B funktionalisiert werden. In beiden Herstellungsverfahren können die Partikel P1 sowohl als Dispersion in einem wässrigen oder auch wasserfreien Lösungsmittel als auch im festen Zustand vorliegen.

30 Werden dabei wässrige oder nichtwässrige Dispersionen der Partikel P1 verwendet, so wird das entsprechende Lösungsmittel nach dem Einbringen der Partikel P oder P1 in das Bindemittel BM in der Regel entfernt. Die Entfernung des Lösungsmittels

erfolgt dabei bevorzugt destillativ, sie kann vor oder nach dem Umsatz der Partikel P1 mit den Silanen B erfolgen.

Beispiele für bevorzugt eingesetzte Silane B sind

- 5 Acryloxymethyl-trimethoxysilan, Acryloxymethyl-methyldimethoxysilan, Acryloxymethyl-dimethylmethoxysilan, Acryloxymethyl-triethoxysilan, Acryloxymethyl-methyldiethoxysilan, Acryloxymethyl-dimethylethoxysilan, Methacryloxymethyl-trimethoxysilan, Methacryloxymethyl-methyldimethoxysilan, Methacryloxymethyl-dimethylmethoxysilan, 10 Methacryloxymethyl-triethoxysilan, Methacryloxymethyl-methyldiethoxysilan und Methacryloxymethyl-diethylmethoxysilan.

- In einer besonders bevorzugten Ausführung der Erfindung werden 15 als Silane B monoalkoxysilylfunktionelle Silane der allgemeinen Formel (II) mit $n = 2$ eingesetzt, wie (Meth-)acryloxymethyl-dimethylmonomethoxysilan oder (Meth-)acryloxymethyl-dimethylmonoethoxysilan.

- 20 Zur Funktionalisierung der Partikel kann ein Silan B einzeln oder ein Gemisch verschiedener Silane B oder auch ein Gemisch aus Silanen B mit anderen Alkoxysilanen eingesetzt werden.

- Die Zusammensetzungen Z können zudem gängige Lösungsmittel 25 sowie die in Formulierungen üblichen Additive und Zusätze enthalten. Zu nennen wären hier u.a. Verlaufshilfsmittel, oberflächenaktive Substanzen, Haftvermittler, Lichtschutzmittel wie UV-Absorber und/oder Radikalfänger, Thixotropiermittel sowie weitere Fest- und Füllstoffe. Zur Erzeugung der jeweils 30 gewünschten Eigenschaftsprofile sowohl der Zusammensetzungen als auch der ausgehärteten Massen sind derartige Zusätze bevorzugt. Dies gilt insbesondere dann, wenn die Zusammensetzungen Z als Beschichtungen eingesetzt werden

sollen. Ebenso können diese Beschichtungsformulierungen auch Farbstoffe und/oder Pigmente enthalten.

Die Aushärtung der Zusammensetzung Z erfolgt bevorzugt durch
5 aktinische Strahlung oder thermisch initiierte radikalische Polymerisation unter den für ethylenisch ungesättigte Gruppen erforderlichen Bedingungen in üblicher, dem Fachmann bekannter Weise.

Die Polymerisation erfolgt beispielsweise durch UV-Bestrahlung
10 nach Zusatz geeigneter Photoinitiatoren wie z.B. Darocur® 1178, Darocur® 1174, Irgacure® 184, Irgacure® 500. Diese Photoinitiatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,1-5 Gew.-% eingesetzt. Thermisch läßt sich die Polymerisation nach Zugabe von organischen Peroxiden, wie z.B.
15 Peroxydicarbonsäuren, oder Azoverbindungen, wie z.B. Azobisisobutyronitril, durchführen.

In einer besonders bevorzugten Ausführung der Erfindung enthalten die Zusammensetzungen Z mindestens einen
20 Photoinitiator und die Härtung der Beschichtung erfolgt durch UV-Strahlung. In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführung der Erfindung erfolgt die Aushärtung der Zusammensetzungen Z durch Elektronenstrahlen.

25 Die nach Aushärtung der Zusammensetzungen Z erhaltenen Beschichtungen besitzen hervorragende mechanische Eigenschaften. Im Vergleich zu bekannten Materialien wird beispielsweise die Kratzfestigkeit signifikant verbessert.

30 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Zusammensetzungen Z zur Beschichtung von beliebigen Substraten. Bevorzugte Substrate sind beispielsweise oxidische Materialien, wie z.B. Glas, Metalle, Holz oder Kunststoffe wie Polycarbonat,

Polybutylenterephthalat, Polymethylmethacrylat, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polypropylen.

Die aufgetragenen Beschichtungen dienen zur Verbesserung der Kratzfestigkeit, Abriebbeständigkeit, Chemikalienbeständigkeit oder aber zur Beeinflussung der abhäsiven Eigenschaften. Das Aufbringen der Zusammensetzungen Z kann durch beliebige Verfahren wie Eintauch-, Sprüh- und Gießverfahren erfolgen. Auch ein Aufbringen nach einem "wet in wet"-Verfahren ist möglich.

Alle Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf. In allen Formeln ist das Siliciumatom vierwertig.

15

Soweit nicht anders angegeben sind in den folgenden Beispielen alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen, alle Drücke 0,10 MPa (abs.) und alle Temperaturen 20 °C.

20 Beispiel 1:

Zu 20,00 g eines SiO₂-Organosols (IPA-ST® der Firma Nissan Chemicals, 30 Gew.-% SiO₂, 12 nm) werden innerhalb von 1 min 2,00 g Methacrylatomethyl-dimethylmethoxysilan getropft und das Gemisch für 16 h auf 60 °C erwärmt. Nach Abkühlen des Gemischs auf Raumtemperatur werden 15,00 g Hexandioldiacrylat zugegeben und anschliessend das Isopropanol unter vermindertem Druck abdestilliert. Die transparente Dispersion enthält 29 Gew.-% SiO₂.

30 Beispiel 2:

Zu 20,00 g eines SiO₂-Organosols (IPA-ST® der Firma Nissan Chemicals, 30 Gew.-% SiO₂, 12 nm) werden innerhalb von 1 min 0,66 g Methacrylatomethyl-dimethylmethoxysilan getropft und das Gemisch für 16 h auf 60 °C erwärmt. Nach Abkühlen des Gemischs

auf Raumtemperatur werden 15,00 g Hexandioldiacrylat zugegeben und anschliessend das Isopropanol unter vermindertem Druck abdestilliert. Die transparente Dispersion enthält 29 Gew.-% SiO_2 .

5

Beispiel 3:

Zu 20,00 g eines wässrigen SiO_2 -Sols (LUDOX® AS 40 der Firma Grace Davison, 40 Gew.-% SiO_2 , pH = 9,1, 22 nm) werden innerhalb von 60 min 20 ml Ethanol und binnen 5 min 2,00 g Methacrylatomethyl-trimethoxysilan getropft und das Gemisch für 16 h auf 60 °C erwärmt. Nach Abkühlen des Gemischs auf Raumtemperatur werden 15 g Hexandioldiacrylat zugegeben und anschliessend Ethanol und Wasser als Azeotrop abdestilliert. Die transparente Dispersion enthält 35 Gew.-% SiO_2 .

15

Beispiel 4:

Zu 20,00 g eines wässrigen SiO_2 -Sols (LUDOX® AS 40 der Firma Grace Davison, 40 Gew.-% SiO_2 , pH = 9,1, 22 nm) werden innerhalb von 60 min 15 ml Ethanol und binnen 5 min 2,00 g Methacrylatomethyl-dimethylmethoxysilan getropft und das Gemisch für 16 h auf 60 °C erwärmt. Nach Abkühlen des Gemischs auf Raumtemperatur werden 15 g Hexandioldiacrylat zugegeben und anschliessend Ethanol und Wasser als Azeotrop abdestilliert. Die transparente Dispersion enthält 29 Gew.-% SiO_2 .

25

Beispiel 5:

Zu 20,00 g eines SiO_2 -Organosols (IPA-ST® der Firma Nissan Chemicals, 30 Gew.-% SiO_2 , 12 nm) werden innerhalb von 1 min 2,00 g Methacrylatomethyl-dimethylmethoxysilan getropft und das Gemisch für 16 h auf 60 °C erwärmt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 100 ml (5 x 20 ml) Pentan gewaschen. Zu einer Dispersion von 2,90 g des erhaltenen Feststoffs in 10 ml Ethanol werden 7,10 g HDDA zugegeben und das Lösungsmittel abdestilliert. Man erhält eine transparente Dispersion mit einem SiO_2 -Gehalt von 29 Gew.-%.

35

Vergleichsbeispiel 1:

Zu 26,7 g eines SiO₂-Organosols (IPA-ST® der Firma Nissan Chemicals, 30 Gew.-% SiO₂, 12 nm) werden innerhalb von 1 min 15,00 g Hexandioldiacrylat zugegeben, 30 min gerührt und
5 anschliessend das Isopropanol unter vermindertem Druck abdestilliert. Die transparente Dispersion enthält 35 Gew.-% SiO₂.

Vergleichsbeispiel 2:

10 Zu einem Gemisch von 20,00 g eines SiO₂-Organosols (IPA-ST® der Firma Nissan Chemicals, 30 Gew.-% SiO₂, 12 nm) und 10 g Wasser werden innerhalb von 1 min 2,00 g Methacrylatopropyl-
trimethoxysilan getropft. Das Gemisch wird für 16 h auf 60 °C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 15 g
15 Hexandioldiacrylat zugegeben und anschliessend Isopropanol und Wasser azeotrop abdestilliert. Die transparente Dispersion enthält 29 Gew.-% SiO₂.

Beispiel 6:**20 Herstellung von Lackfilmen**

Die Beschichtungsmassen aus den Beispielen 1, 2, 3, 4 und 5, den Vergleichsbeispielen 1 und 2 sowie eine Beschichtung, die aus reinem 1,6-Hexandioldiacrylat besteht, werden jeweils mittels eines Filmziehgerätes Coatmaster® 509 MC der Fa.
25 Erichsen mit einem Rakel der Spalthöhe 80 µm auf einer Glasplatte aufgerakelt. Anschließend werden die erhaltenen Beschichtungsfilme unter Stickstoff in einem UVA-Cube, Typ UVA-Print 100 CV1 der Fa. Dr. Hönle mit einer Lampenleistung von ca. 60 mW/cm² bei einer Bestrahlungsdauer von 60 s gehärtet.
30 Aus sämtlichen Beschichtungsformulierungen werden dabei optisch schöne und glatte Beschichtungen erhalten. Der Glanz aller fünf Beschichtungen - bestimmt mit einem Glanzmessgerät Micro gloss 20° der Fa. Byk - lag bei allen 6 Lacken bei ca. 155 Glanz-Einheiten.

Beispiel 7:**Bewertung der Kratzfestigkeit von Lackfilmen**

Die Kratzfestigkeit der nach Beispiel 6 erzeugten Lackfilme wird mit einem Scheuerprüfgerät nach Peter-Dahn ermittelt.

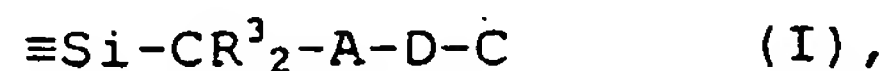
- 5 Hierzu wird ein Scheuervlies Scotch Brite® 07558 mit einer Fläche von 45 x 45 mm mit einem Gewicht von 1 kg beschwert und mit 500 Hieben verkratzt. Sowohl vor Beginn als auch nach Beendigung der Kratzversuche wird der Glanz der jeweiligen Beschichtung mit einem Glanzmessgerät Micro gloss 20° der Fa. 10 Byk gemessen. Als Maß für die Kratzfestigkeit der jeweiligen Beschichtung wird der Glanzverlust bestimmt (Mittelwert aus jeweils 3 Lackproben):

Lackprobe	Glanzverlust
Beispiel 1	15 ± 4 %
Beispiel 2	27 ± 6 %
Beispiel 3	25 ± 5 %
Beispiel 4	10 ± 5 %
Beispiel 5	< 5 %
Vergleichsbeispiel 1	78 ± 7 %
Vergleichsbeispiel 2	43 ± 5 %
1,6-Hexandioldiacrylat	75 ± 10 %

Tabelle 1: Glanzverlust beim Kratztest nach Peter-Dahn

Patentansprüche

1. Härtbare Zusammensetzungen Z, die ein Bindemittel BM, das mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe trägt,
sowie Partikel P enthalten, die über mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe an ihrer Oberfläche verfügen und Reste der allgemeinen Formel I,

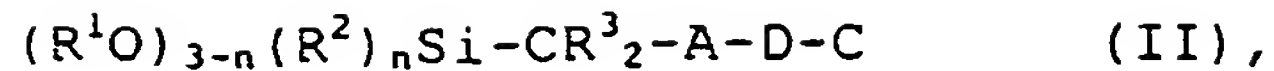


10

aufweisen, wobei

- R³ Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, dessen Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte Sauerstoff-, Schwefel-, oder NR⁴-Gruppen unterbrochen sein kann,
R⁴ Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,
A Sauerstoff, Schwefel, =NR⁴ oder =N-(D-C),
D Carbonylgruppe, Alkylen-, Cycloalkylen- oder Arylenrest mit jeweils 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei die Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte Sauerstoff-, Schwefel-, oder NR⁴-Gruppen unterbrochen sein kann und
C eine ethylenisch ungesättigte Gruppe bedeuten.

2. Zusammensetzungen Z nach Anspruch 1, bei denen die Partikel P herstellbar sind durch Umsetzung von
(a) Partikeln P1 aus einem Material, das ausgewählt wird aus Metalloxiden, Metall-Silicium-Mischoxiden, Siliciumdioxid, kolloidalem Siliciumdioxid und Organopolysiloxanharzen und deren Kombinationen, das über Funktionen verfügt, die ausgewählt werden aus Me-OH, Si-OH, Me-O-Me, Me-O-Si-, Si-O-Si, Me-OR¹ und Si-OR¹,
(b) mit Organosilanen B der allgemeinen Formel II,



bzw. deren Hydrolyse und/oder Kondensationsprodukten,

5 (c) und gegebenenfalls Wasser,

wobei

R^1 Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, dessen Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte Sauerstoff-, Schwefel-, oder NR^4 -Gruppen unterbrochen sein kann,

10

R^2 Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, dessen Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte Sauerstoff-, Schwefel-, oder NR^4 -Gruppen unterbrochen sein kann,

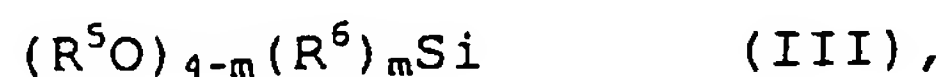
Me ein Metallatom und

15 n die Werte 0, 1 oder 2 bedeuten und

R^3 , A , D und C die bei Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

3. Zusammensetzungen Z nach Anspruch 1, bei denen die Partikel P herstellbar sind durch Cohydrolyse von Organosilanen B der allgemeinen Formel II gemäss Anspruch 2 mit Alkoxysilanen B^* der allgemeinen Formel III,

20



25

wobei

R^5 die Bedeutungen von R^1 gemäss Anspruch 2 aufweisen,

R^6 Kohlenwasserstoffrest, der substituiert sein kann und

m die Werte 0, 1, 2 oder 3 bedeuten.

30

4. Zusammensetzungen Z nach Anspruch 2 und 3, bei denen der Kohlenwasserstoffrest R^1 ein Methyl-, Ethyl- oder Phenylrest ist.

- 5 Zusammensetzungen Z nach Anspruch 1 bis 4, bei denen die Gruppen (-A-D-C) für die Reste $\text{OC(O)C(CH}_3\text{)=CR}^3_2$, OC(O)CH=CR^3_2 , $\text{NHC(O)C(CH}_3\text{)=CR}^3_2$ oder NHC(O)CH=CR^3_2 stehen.
- 5 6. Zusammensetzungen Z nach Anspruch 1 bis 5, bei denen die ethylenisch ungesättigten Gruppen im Bindemittel **BM** befähigt sind zur radikalischen, kationischen oder anionischen Polymerisation.
- 10 7. Zusammensetzungen Z nach Anspruch 1 bis 6, bei denen die ethylenisch ungesättigten Gruppen im Bindemittel **BM** polymerisiert werden können durch aktinische Strahlung oder thermische Behandlung.
- 15 8. Zusammensetzungen Z nach Anspruch 1 bis 7, bei denen die ethylenisch ungesättigten Gruppen im Bindemittel **BM** ausgewählt werden aus Vinylgruppen, Methacrylatgruppen, Acrylatgruppen und Acrylamidgruppen.
- 20 9. Zusammensetzungen Z nach Anspruch 1 bis 8, bei denen die Partikel P1 einen mittleren Durchmesser von kleiner 1000 nm besitzen, wobei die Teilchengröße durch Transmissionselektronenmikroskopie bestimmt wird..
- 25 10. Verwendung der Zusammensetzungen Z gemäss Anspruch 1 bis 9 zur Beschichtung von Substraten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/002541

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F2/44 C03C17/30 C08K9/06 C09C3/12 C09C1/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols).

IPC 7 C08F C03C C08K C09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	S. ALTMANN, J. PFEIFFER: "The hydrolysis/condensation behaviour of methacryloyloxyalkylfunctional alkoxysilanes: structure-reactivity relations" MONATSHFTE FÜR CHEMIE, vol. 134, 12 June 2003 (2003-06-12), pages 1081-1092, XP002328645 cited in the application the whole document	1-10
P, X	WO 2004/089961 A (CONSORTIUM FUER ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GMBH; BRIEHN, CHRISTOPH; KO) 21 October 2004 (2004-10-21) the whole document	1-10



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

8 document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 June 2005

Date of mailing of the international search report

17/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gold, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal Application No

PCT/EP2005/002541

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004089961 A	21-10-2004	WO 2004089961 A1	21-10-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/002541

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08F2/44 C03C17/30 C08K9/06 C09C3/12 C09C1/28		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08F C03C C08K C09C		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	S. ALTMANN, J. PFEIFFER: "The hydrolysis/condensation behaviour of methacryloyloxyalkylfunctional alkoxy silanes: structure-reactivity relations" MONATSHEFTE FÜR CHEMIE, Bd. 134, 12. Juni 2003 (2003-06-12), Seiten 1081-1092, XP002328645 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-10
P, X	WO. 2004/089961 A (CONSORTIUM FUER ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GMBH; BRIEHN, CHRISTOPH; KO) 21. Oktober 2004 (2004-10-21) das ganze Dokument	1-10
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgelöhnt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 10. Juni 2005		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 17/06/2005
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Gold, J

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004089961 A	21-10-2004	WO 2004089961 A1	21-10-2004